ÜBER DAS TALLÖL

EIN ABFALLPRODUKT DER SULFATZELLULOSE-FABRIKATION

*

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU BERLIN

VON

MAX DITTMER
AUS STETTIN

TAG DER PROMOTION: 12. OKTOBER 1926

*

BERLIN 1926

BUCHDRUCKEREI DER HOLZMARKT, BERLIN SW 68, LINDENSTRASSE 3

1. REFERENT:
PROF. DR. W. SCHLENK

2. REFERENT:
PROF. DR. A. STOCK

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Das unter dem Namen Tallöl oder schwedisches Harz in den Handel kommende Abfallöl ist schon oft Gegenstand mehr oder weniger umfangreicher Untersuchungen gewesen. Daß trotzdem bis jetzt eine restlos befriedigende Aufklärung seiner Zusammensetzung nicht erfolgt ist, muß umso mehr verwundern, als sich z. B. bei der Zollbehandlung des Tallöls mehrfach auf Grund der bestehenden Unklarheiten Schwierigkeiten seiner Einordnung in den Zolltarif ergeben haben und eine Klärung dieser Fragen ganz allgemein erwünscht sein sollte. Zum Teil mögen diese Verhältnisse eine Erklärung darin finden, daß unsere Kenntnisse vom Harz der Kiefer und Fichte, aus dem das Tallöl im Verlauf des Natronzellstoffprozesses entsteht, noch recht unvollkommene sind, so daß sich etwaige Einwirkungen des Aufschlußverfahrens auf die Harzsubstanz schwer beurteilen lassen.

Es sei deshalb zunächts darauf hingewiesen, daß die Harzsubstanz des lebenden oder frisch gefällten Holzes, das sogenannte natürliche Harz streng unterschieden werden muß von dem sogenannten pathologischen Harz, das dem Baum bei seiner Verwundung entquillt.[1]) Während nun das letztere leicht in großen Mengen zur Verfügung steht, ist die Menge des natürlichen Harzes gegenüber den anderen Bestandteilen des Holzes, der Zellulose, dem Lignin und dem Wasser außerordentlich klein; genaue Zahlen über diese Mengenverhältnisse aus der Literatur anzugeben, ist unmöglich, da die vorhandenen Angaben stark voneinander abweichen. Die Gründe hierfür sind verschiedener Natur.

Zunächst einmal schwankt die analytisch festgestellte Prozentzahl, weil verschiedene organische Lösungsmittel ganz verschiedene Mengen Harz extrahieren. Als geeignete Lösungsmittel werden vorgeschlagen: Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, auch Lösungsmittelgemische, wie z. B. Alkohol-Benzol. Die Entscheidung darüber, welches Lösungsmittel anzuwenden ist, muß jedoch in jedem Falle erst erprobt werden.[2]) Hieraus

[1]) R. Sieber, Harz der Nadelhölzer. Berlin, 1915. S. 4.
[2]) C. G. Schwalbe, Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe und der daraus abgeschiedenen Zellstoffe. Berlin, 1920. S. 20.

geht schon hervor, daß die mit organischen Lösungsmitteln erhaltenen Extraktstoffe je nach der Herkunft des betr. Holzes von verschiedener Zusammensetzung sind, und daß man im „Harz" keineswegs einen einheitlichen, vielleicht nur verunreinigten Stoff vermuten kann. Es können vielmehr in den Extrakten Harzsäuren, Fett, Phytosterin, Zucker und Gerbstoffe enthalten sein.[3]) Auch ändert sich die Menge des extrahierbaren Bestandteiles wesentlich mit der Zeit, die zwischen Fällung des Holzes und Untersuchung verstrichen ist; weiterhin ist sie verschieden, je nachdem das Holz geflößt ist oder nicht, und schließlich weisen die einzelnen Teile des Stammes wieder einen verschiedenen Gehalt an Extraktstoffen auf. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß auch die Zusammensetzung der Extraktstoffe einer Holzart keineswegs immer die gleiche ist, sondern daß sie weitgehenden Schwankungen unterliegt, je nachdem welche Teile des Stammes zur Untersuchung gelangt sind[4]) und in welcher Jahreszeit der betr. Baum gefällt wurde.[5])

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Angaben der Literatur über einen Harz- bzw. Fettgehalt der Hölzer sich nicht ohne weiteres miteinander vergleichen lassen. Denn meistens fehlen, selbst wenn eine nähere Untersuchung über die Zusammensetzung der Extraktstoffe angestellt wurde, die näheren Angaben über die, wie oben gezeigt, wichtigen Begleitumstände der Untersuchung.

Trotzdem es sich also bei diesen Extraktstoffen scheinbar um einen weniger wichtigen Bestandteil des Holzes handelt, spielt er doch bei der Holzverarbeitung eine nicht unbedeutende Rolle. Was nämlich zunächst die Verwendung des Holzes in seiner natürlichen Form betrifft, so ist es gerade der Gehalt an Harz- und Fettsubstanz, der dem Holz seine charakteristischen Eigenschaften verleiht, z. B. die Dichte gegen Wasser.[6]) Eine entscheidende Rolle spielt aber der Harzgehalt da, wo es sich um die Herstellung von Zellstoff aus Holz handelt, da von seiner Anwesenheit die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens abhängig gemacht werden muß.

Bei den Holzschliffverfahren macht sich der Harzgehalt der Bäume insofern bemerkbar, als das im Schliff noch enthaltene Harz die Leimung günstig beeinflussen kann, vorausgesetzt, daß frisch gefälltes Holz verwandt wurde. Bei geflößtem Holz dagegen ist das Harz durch die Berührung mit sauerstoffhaltigem Wasser derart verändert, daß es leimende

---

[3]) R. Sieber, a. a. O. S. 5.
[4]) C. G. Schwalbe und W. Schulz, Chemikerztg. 1918. S. 229.
[5]) H. Bergström, Fett och phytosterin i tallved. Bihang till Jern-Kontorets annaler 1911. S. 515.
R. Sieber, a. a. O. S. 4 und S. 18.
[6]) C. G. Schwalbe, Chemikerztg. 1917. S. 257.

Wirkung nicht mehr auszuüben vermag. Ferner übt das Harz eine Wirkung beim Vergilben der viel Schliff enthaltenden Papiere aus. So vergilbt z. B. aus Kiefernholz hergestelltes Schliffpapier schneller als das aus Fichten hergestellte, weil ersteres mehr Harz enthält.[7])

Zur Herstellung von Zellstoff aus Holz sind zwei verschiedene Verfahren im Gebrauch. Das Natronzellstoffverfahren (auch Sulfatverfahren genannt, weil der Verlust an Ätznatron durch Zugabe von Natriumsulfat bei der Regeneration der Lauge ersetzt wird) benutzt als aufschließendes Mittel im wesentlichen Ätznatron, das Sulfitverfahren dagegen eine Calciumbisulfitlösung. Während man nach den zuerst genannten Verfahren alle Holzarten verarbeiten kann, ist das Sulfitverfahren nur für solche Hölzer anwendbar, die einen sehr geringen Harzgehalt haben. Das Natronzellstoffverfahren wird daher überall dort angewandt, wo harzreiche Hölzer verarbeitet werden sollen, da in seinem Verlaufe eine Lösung des Lignins sowie der Harz- bzw. Fettstoffe erfolgt.

Das Natronzellstoffverfahren, das in Europa hauptsächlich in den nordischen Ländern zur Anwendung kommt, bedient sich dort fast ausschließlich der Kiefer, weniger der Fichte als Rohmaterial.[8]) Es besteht darin, daß das vorher zerkleinerte Holz in Berührung mit der Lauge ca. 6 Stunden lang auf 150 bis 180° erhitzt wird. Dabei ist die Zeit des Anheizens mit einbegriffen. Die Lauge, die hierbei zur Einwirkung auf das Holz gelangt, enthält als Hauptbestandteile Ätznatron, Natriumsulfit, Natriumsulfat und Natriumkarbonat. Der wirksame, aufschließende Bestandteil ist zweifellos das Ätznatron. Das Schwefelnatrium steigert die Ausbeute und verhindert durch Sauerstoffverbrauch eine Oxydation. Soda und Natriumsulfat können als Ballast angesehen werden, doch sind die Meinungen hierüber geteilt. Während des Kochprozesses selbst wird durch Abblasen das mit Wasserdampf leicht flüchtige Terpentinöl (Sulfatterpentinöl) gewonnen.

Die aufschließende Wirkung der Lauge auf das Holz besteht nun, wie bereits erwähnt, darin, daß die Lignin- und Harzsubstanz gelöst werden. Beim Erkalten der von der gewonnenen Zellulose abgetrennten Lauge, der sogenannten Schwarzlauge, scheiden sich dann die darin enthaltenen Seifen ab. Durch Zerlegen mit Säure oder Bisulfat gewinnt man aus diesen Seifen das Tallöl, während die Lauge eine Regeneration erfährt, um in den Betrieb zurückzukehren. Diese besteht darin, daß nach dem Verdampfen des Wassers unter Zugabe von Natriumsulfat geglüht wird. Hierbei wird durch die Verbren-

[7]) C. G. Schwalbe, Die Chemie der Zellulose. Berlin, 1911. S. 510.
[8]) H. Sandquist, Om tallolja. Stockholm, 1922. S. 7.

nung der organischen Substanzen der Natriumhydroxyd-Überschuß in Karbonat übergeführt, außerdem das Sulfat zum Sulfid reduziert und schließlich ein Teil des Sulfids durch die gebildete Kohlensäure in Karbonat verwandelt. Die erhaltene Schmelze wird dann mit Ätzkalk kaustifiziert.

Das Tallöl ist also durchaus nicht ein Naturprodukt in seiner ursprünglichen Form wie andere pflanzliche Oele. Es wird daher, wenn man seine chemische Zusammensetzung erkennen will, zunächst notwendig sein, sich darüber Klarheit zu verschaffen, welche Stoffe des Holzes in das Tallöl übergehen und ob sie durch die Einwirkung der Lauge beim Aufschließen des Holzes eine Veränderung erfahren haben können oder nicht.

Es sei hier daran erinnert, daß zur Gewinnung des Tallöls nicht etwa die Lauge selbst herangezogen wird, sondern nur die in der Kälte auf der Lauge schwimmende Seifenschicht zerlegt wird. Den Hauptbestandteil des Tallöls werden also die seifebildenden, aussalzbaren Teile des Holzes liefern, d. h. das natürliche Harz des Holzes. Darüber, ob noch andere Stoffe, vielleicht Abbauprodukte des Lignins sich im Tallöl vorfinden, läßt sich theoretisch nichts aussagen. Wie S a n d q u i s t durch Vergleich des Prozentgehaltes an Harz im Holz und der Tallölausbeute berechnet hat, ist der Harzgehalt des Holzes zur Tallölbildung mehr als hinreichend.[9]) Doch wäre es falsch, allein aus dieser Tatsache den Schluß ziehen zu wollen, daß das Harz des Holzes das alleinige Rohmaterial für die Tallölbildung ist. Denn man muß berücksichtigen, daß solche Berechnungen nur einen ganz roh angenäherten Durchschnittswert ergeben können, weil einmal die Angaben über den Harzgehalt der Bäume, wie oben gezeigt, kaum Grundlagen einer Berechnung sein können, und ferner die Ausbeuten an Tallöl sicherlich weit hinter den Mengen zurückbleiben, die sich — theoretisch — aus dem Harz des Holzes gewinnen ließen. Selbst wenn man annimmt, daß die Fabriken der Gewinnung des Tallöls die größte Sorgfalt widmen, so sind erhebliche Verluste an Tallöl in der seifelösenden Wirkung der Schwarzlauge begründet. Die anorganischen Bestandteile der Schwarzlauge sind im wesentlichen Ätznatron und Natriumsulfat bzw. Natriumsulfid, alles Verbindungen, deren Aussalzungsvermögen weit hinter dem des Chlornatriums zurücksteht. Außerdem muß die große Menge gelöster Abbauprodukte des Lignins berücksichtigt werden, die sicherlich mehr hemmend als fördernd auf den Aussalzvorgang wirken. Dieser Schluß erscheint berechtigt, wenn man bedenkt, daß die Seifen oxydierter Fettsäuren ihr gleiches Gewicht an unter ge-

[9]) H. Sandquist, a. a. O. S. 11.

wöhnlichen Umständen aussalzbaren Seifen in der Unterlauge gelöst zurückzuhalten vermögen. Es sei noch bemerkt, daß neben den schon erwähnten Abbauprodukten des Lignins Salze oxydierter Säuren in der Schwarzlauge wohl enthalten sein können, worauf noch an anderer Stelle zurückzukommen ist. Da also ein großer Verlust an Harzstoffen bei der Tallölgewinnung natürlich erscheint, so ist man bei der Beurteilung der Frage, ob außer der Harzsubstanz noch andere Stoffe des Holzes in das Tallöl übergehen, allein auf die Untersuchung des Tallöls selbst angewiesen.

Daß tatsächlich außer Harz- und Fettstoffen noch andere Verbindungen sich in der auf der Schwarzlauge schwimmenden Seife finden, geht daraus hervor, daß nach dem Kochen mit Säure nicht etwa nur ein homogenes Öl entsteht[10]), sondern daß sich zwischen diesem und dem Säurewasser eine humusartige Schicht ausscheidet.[11]) Zu der Annahme, daß diese Ausscheidung quantitativ alle aus der Holzsubstanz stammenden Verbindungen umfaßt, ist man ohne weiteres wohl kaum berechtigt.

Das Harz des Holzes, das also naturgemäß den Hauptbestandteil des Tallöls bildet, setzt sich wieder aus verschiedenen Stoffen zusammen. Betrachten wir zunächst einmal die seifebildenden Anteile der Harzsubstanz. Wie Sieber in seiner auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeit[12]) gezeigt hat, läßt sich das natürliche Harz der Nadelhölzer nach der Twitchellschen Methode in Harzsäuren und Fettsäuren zerlegen. Da es aber im Gegensatz zum pathologischen Harz in der Technik keine selbständige Rolle spielt, so sind die Untersuchungen hierüber recht spärlich. Doch lassen sich immerhin einige allgemeine Bemerkungen, die für den Verlauf der Tallölbildung nicht ohne Interesse sind, daran knüpfen.

Sieber hat nämlich gezeigt, daß das Harz durch Lagerung des Holzes oder durch Erhitzen des extrahierten Harzes an der Luft auf 98° eine Oxydation erfährt, die daran gemessen wird, daß die in Petroläther lösliche Menge des Harzes abnimmt.[13]) Während nun die Alkalisalze oxydierter Fettsäuren beim Aussalzen in der Unterlauge verbleiben und dadurch von den nichtoxydierten Fettsäuren getrennt werden können, ist auf diesem Wege eine vollständige Abscheidung von Harzsäure-Oxydationsprodukten aus einer Seife nicht möglich.[14]) Es ist daher im Tallöl mit dem Vorhandensein oxydierter Säuren, wenn auch nur in geringen Mengen, zu rechnen.

Wichtig ist ferner die Feststellung, daß die Fettsäuren im

---

[10]) H. Bergström, a. a. O. S. 507.
[11]) H. Sandquist, a. a. O. S. 8.
[12]) R. Sieber, a. a. O. S. 4.
[13]) R. Sieber, a. a. O. S. 21.
[14]) A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Berlin, 1925. S. 300.

Holzharz als Ester vorliegen[15]), und zwar als Glyzerinester, was allerdings ziemlich schwach begründet ist[16]) (Akroleingeruch)[17]) und, wenn auch das Vorhandensein von Glyzerinestern als erwiesen betrachtet wird, nicht ausschließt, daß auch andere Alkohole an der Neutralisierung der Fettsäuren beteiligt sind. An Fettsäuren, deren Vorkommen im Harz der Nadelhölzer erwiesen ist, werden erwähnt: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.[18]) Auffällig jedoch ist die Bemerkung von Schwalbe und Sieber (1919), daß „über die Fettsäuren der Nadelhölzer Näheres noch nicht bekannt sei".[19])

Sieber hat weiter in oben angeführter Arbeit gezeigt, daß das natürliche Harz der Nadelhölzer nennenswerte Mengen von Terpentinöl nicht enthält.[20]) Tatsächlich aber entsteht im Verlauf des Natronzellstoffprozesses eine beträchtliche Menge Terpentinöl, das, wie schon erwähnt, in der Periode, in welcher der Kocher unter Maximaldruck steht, durch Abblasen gewonnen wird. Die Gründe, weshalb Sieber bei der Untersuchung seiner Äther-Alkohol-Extrakte auf einen evtl. vorhandenen Terpentinölgehalt negative Resultate erhielt, können verschiedene sein. Jedenfalls scheint die Kochung mit Natronlauge unter Druck erst das Terpentinöl aus einer festeren Verbindung freizumachen.[21]) Diese Vorgänge sind aber durchaus ungeklärt. Man wird jedoch eben wegen der leichten Flüchtigkeit des Terpentinöls mit Wasserdämpfen nichts mehr davon im Tallöl erwarten können.

Ueber die Zusammensetzung des Unverseifbaren in dem natürlichen Harz macht Sieber nur sehr flüchtige Angaben, die aber mit den Mitteilungen Austerweils über das Vorkommen von hochsiedenden, schwer flüchtigen Terpenalkoholen, wie Cineol, Pinol, Fenchylalkohol und hauptsächlich Terpineol wohl kaum in Widerspruch stehen.[22]) Denn die niedrigen Verseifungszahlen, die Sieber für das im Extrakt vorhandene Fett angibt (ca. 135)[23]), lassen auf größere Mengen von Unverseifbarem schließen, sofern man nicht Fettsäuren mit ungewöhnlich großem Molekül annehmen will. Die von Sieber erwähnten 0,05 % Phytosterin (nach Bergström)[24]) können die niedrige Verseifungszahl nicht erklären. Die Unklarheit wird

---

[15]) C. G. Schwalbe, Chemikerztg. 1914. S. 926.
C. G. Schwalbe und W. Schulz, Chemikerztg. 1918. S. 229.
[16]) R. Sieber, a. a. O. S. 18.
[17]) H. Bergström, a. a. O. S. 514.
[18]) C. G. Schwalbe, Chemikerztg. 1914. S. 926.
R. Sieber, a. a. O. S. 16.
[19]) C. G. Schwalbe und R. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie. Berlin, 1919. S. 56, Fußnote.
[20]) R. Sieber, a. a. O. S. 19.
[21]) C. G. Schwalbe, Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen. 1915. S. 101/102.
[22]) G. Austerweil, Chemikerztg. 1917. S. 233.
[23]) R. Sieber, a. a. O. S. 14/15.
[24]) R. Sieber, a. a. O. S. 18.

noch dadurch vermehrt, daß Austerweil wiederum nichts über das Vorhandensein von Fetten im Harzextrakt aussagt, worauf schon Schwalbe hingewiesen hat.[25])

Was nun die Einwirkung des Kochprozesses auf die Harzsubstanz betrifft, so ist zunächst die Verseifung der Ester zu nennen. Das Tallöl wird also keine Ester mehr, sondern nur noch Säuren und Unverseifbares enthalten. Daß Seifen ungesättigter Fettsäuren mit einem Alkaliüberschuß unter Druck längere Zeit erhitzt gewisse Veränderungen erfahren, ist bekannt, und wir werden weiter unten bei der Besprechung der Fettsäuren des Tallöls auf diese Möglichkeit noch einmal zurückkommen müssen.

Bei Betrachtung der Arbeiten, die bisher über das Tallöl erschienen sind, müssen wir unterscheiden zwischen solchen, die eine vollständige Analyse des Tallöls zu geben versuchen, und solchen, die sich speziell mit einigen, im Tallöl vorkommenden Körpern befassen.

Von den letzteren ist zunächst die Arbeit von H. Bergström zu nennen[26]), der eine Trennung des Tallöls in einzelne Fraktionen durch Vacuumdestillation erzielt. Obwohl dieses Verfahren recht unvollkommen erscheint, konnte er doch Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, Harzsäure und ein Phytosterin nachweisen. Die Arbeiten von Aschan und Mitarbeitern[27]) betreffen eine neue einheitliche Harzsäure, die Pinabietinsäure und Oxydationsprodukte der Harzsäuren, sogenannte Kolophensäuren. Das Ausgangsmaterial für diese Stoffe bildet das Tallöl, und man wird bei einer Untersuchung desselben nach diesen von Aschan genau beschriebenen Körpern zu suchen haben.

Auch Fahrion versuchte eine erschöpfende Darstellung zu geben.[28]) Jedoch sind seine Ergebnisse sehr wenig durch Beweismaterial gestützt und müssen heute als überholt angesehen werden. Eine wirklich eingehende und sorgfältige Behandlung hat das Tallöl aber durch die 1922 erfolgte Veröffentlichung von Sandquist erfahren,[29]) die leider in deutscher Sprache nur in einem kurzen Referat erschienen ist.[30]) Sandquist gibt vor allem eine genaue Beschreibung verschiedener Tallölsorten, die natürlich entsprechend der verschiedenen Beschaffenheit des Harzes von Kiefer und Fichte und mit Rücksicht auf die ge-

[25]) C. G. Schwalbe, Chemikerztg. 1918. S. 229.
[26]) H. Bergström, Fett och phytosterin i tallved, (Bihang till Jern-Kontorets annaler). Stockholm, 1911. S. 507.
[27]) O. Aschan, Ueber die Pinabietinsäure, eine einheitliche Harzsäure. Liebigs Annalen der Chemie 424. S. 117.
[28]) W. Fahrion, Zeitschrift für ang. Chemie. 1909. S. 582.
[29]) H. Sandquist, Om tallolja (flytande harts). Ingeniörvetenskapsakademiens handlingar Nr. 10. Stockholm 1922.
[30]) Zeitschrift f. ang. Chemie. XXXV. S. 531.

mischte Verarbeitung beider Hölzer in der Technik eine stark voneinander abweichende Zusammensetzung zeigen. Bei allen Tallölsorten ist jedoch die Trennung in Unverseifbares, Harzsäuren und „Fettsäuren" möglich, wobei als „Fettsäuren" diejenigen Säuren bezeichnet werden, die bei Anwendung einer Veresterungsmethode zur Trennung von Harz- und Fettsäuren verestert werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde deshalb davon Abstand genommen, den Gang der Untersuchung durch Benutzung mehrerer verschiedenartiger Proben zu komplizieren. Vielmehr sollte an einem einheitlichen Produkt das Wesentliche festgestellt werden.

Das ziemlich klare, durch ausgeschiedene Kristalle nur schwach getrübte Öl[31]) wurde mit wässeriger Kalilauge im Überschuß zu einer klaren Seifenlösung verkocht, die nach dem Erkalten über Nacht mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und mit Petroläther (Sdp. unter 60°) ausgeschüttelt wurde. Im Petroläther gelöst bleibt dabei das Unverseifbare, das zur Unterscheidung eines später auftretenden Körpers die Bezeichnung U.-V. P. erhalten soll. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit 50 % igem Alkohol gewaschen, dann mit einer Calciumchloridlösung geschüttelt, um evtl. noch vorhandene Seifen in petrolätherunlösliche Calciumseifen zu verwandeln. Die hierbei sich trübende Petrolätherlösung wurde zur Klärung über Nacht stehen gelassen und nach dem Filtrieren mit Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Die letzten Spuren Petroläther wurden im Kohlensäurevakuum bei 100° entfernt. Die vom U.-V. P. befreite Seifenlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Wasser reichlich verdünnt und unter Zugabe von etwas Kochsalz mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers auf dem Wasserbade wurde das zurückbleibende dunkle Öl mit stark verdünnter Schwefelsäure gekocht, um evtl. noch vorhandene Seifen restlos zu zerlegen, und durch mehrfaches Abhebern des Säurewassers und Aufkochen mit dest. Wasser mineralsäurefrei gewaschen. Das vom letzten Waschwasser möglichst vollständig getrennte Öl, die „Rohsäuren", wurde bei 120—130° im Kohlensäurestrom getrocknet. Diese Rohsäuren konnten nun durch Auflösen in Petroläther zu stark verdünnter Lösung in einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen Anteil getrennt werden. Der petrolätherlösliche Teil stellte ein ziemlich helles Öl dar, während der petrolätherunlösliche Teil als ein hellbraunes, sich bald dunkler färbendes Pulver erhalten wurde. Durch diese Abtrennung der in Petroläther unlöslichen oxydierten Säuren wird erreicht, daß die jetzt folgende Trennung

[31]) Das Öl wurde im Handel von der Firma Stora Kopparbergs Bergslags A.-B., Stockholm, bezogen.

der petrolätherlöslichen Säuren in Harz- und „Fettsäuren" nach der Veresterungsmethode einwandfrei wird, da sich oxydierte Fettsäuren bei der Veresterung ähnlich wie Harzsäuren verhalten.[32]) Für diese Trennung in Harz- und „Fettsäuren" wurde die von Sandquist benutzte Methode (Veresterung mit Äthylalkohol und Schwefelsäure) angewandt. Bei vorsichtiger Behandlung erhält man so die Harzsäuren als ein festes, kristallin erstarrendes Produkt, die „Fettsäuren" als ein dunkelgelbes, durchsichtiges Öl. Die Bestimmung der Verseifungszahl der „Fettsäuren" ergab 184,1. Auf Grund dieser niedrigen Verseifungszahl lag die Vermutung nahe, daß die „Fettsäuren" noch unverseifbare Bestandteile enthalten könnten, die sich der Ausschüttelung mit Petroläther entzogen und nach Abtrennung der Harzsäuren sich in den „Fettsäuren" angereichert hatten. Die gesamten „Fettsäuren" wurden daher noch einmal in kalter Kalilauge gelöst und die erhaltene Seifenlösung mit Äther ausgezogen. Im Äther blieb eine in der Kälte feste, unverseifbare Substanz, während die Verseifungszahl der „Fettsäuren" selbst durch diese Behandlung auf 197,3 erhöht wurde. Zum Unterschied vom U.-V. P. wurde der neue Körper mit U.-V. Ä. bezeichnet.

Aus den quantitativen Bestimmungen ergab sich folgende Zusammensetzung des Tallöls:

Gesamtunverseifbares:	12,4 %	
U.-V. P.		9,1 %
U.-V. Ä.		3,3 %
Petrolätherunlösl. Substanz: . .	2,2 %	
Harzsäuren:	30,4 %	
„Fettsäuren":	54,9 %	

Die petrolätherunlösliche Substanz gibt dem Tallöl seine dunkle Farbe; denn, während das Tallöl durch ihre Entfernung eine starke Aufhellung erfährt, löst sich das petrolätherunlösliche hellbraune Pulver in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol oder Benzol mit tiefdunkler, fast schwarzer Farbe. Es ist unlöslich außer in Petroläther und Benzin auch in Dekahydronaphtalin (Dekalin), Hexahydrotoluol und Hexahydroxylol, alles Lösungsmittel, die man mit gleichem Erfolg wie Petroläther zur Ausfällung anwenden kann. Es ist jedoch nicht möglich, auch nur eine annähernde Farbverbesserung durch mehrfaches Auflösen und Aussalzen der Natronseife des Tallöls zu erzielen, was nach dem oben (S. 7) über die Oxydationsprodukte von Harzen Gesagten ohne weiteres verständlich ist. Erwähnt sei noch, daß in der petrolätherunlöslichen

[32]) W. Fahrion, Farbenzeitung. XVIII. S 1227 (1911/12)

Substanz sich die von Aschan beschriebenen Kolophensäuren[33]) finden müssen.

Für die Untersuchung des Unverseifbaren standen, wie schon beschrieben, die zwei Fraktionen zur Verfügung, von denen die eine mit Petroläther aus der alkoholisch-wässerigen Seifenlösung des Tallöls ausgeschüttelt (U.-V. P.) die andere mit Äther der wässerigen Seifenlösung der „Fettsäuren" entzogen wurde (U.-V. Ä.).

Das U.-V. Ä. ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, in Alkohol leicht löslich, besitzt kaum Geruch und scheidet schon beim Erstarren deutliche, weiße Kristalle aus. Das gesamte U.-V. Ä. wurde daher aus absol. Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war nach der ersten Kristallisation 133/134°, nach der 2. Kristallisation schon wurde das Maximum mit 135,5/136,5° erreicht. (Korrig. 137,8/138,8°). Die so erhaltenen reinen Kristalle zeigten, in Essigsäureanhydrid gelöst, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53) die Farbenreaktion des Phytosterins Rosa-Violett-Blau-Grün. Die über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz wurde analysiert:

0,1059 g Subst. 0,3224 g CO_2, 0,1153 g H_2O.
$C_{22}H_{38}O$ ber. 82,94 % C, 12,03 % H.
gef. 83,03 % C, 12,18 % H.

Es handelt sich also bei diesem Körper um das von Sandquist eingehend beschriebene Phytosterin $C_{22}H_{38}O$.[34]) Auch die Menge, die Sandquist mit 3 % angibt, stimmt mit der von mir gefundenen Zahl für das U.-V. Ä. ungefähr überein. Daß dies Phytosterin sich bei Anwendung der Petroläthermethode zur Bestimmung des Unverseifbaren der Bestimmung entzieht, findet seine Erklärung in der bekannten Emulgierfähigkeit höherer Alkohole in Gegenwart von Seifenlösungen, sowie in der Schwerlöslichkeit der Sterine in Petroläther, weshalb immer wieder vor Anwendung der Petroläthermethode in den Fällen, wo größere Mengen von Sterinen vorkommen können, gewarnt werden muß. Andererseits bietet aber die aufeinanderfolgende Anwendung der beiden Methoden zur Isolierung des Unverseifbaren einen bequemen Weg der Trennung der Hauptmenge des Sterins vom übrigen Unverseifbaren.

Das U.-V. P. war flüssig, von harzigem Geruch und nur schwach getrübt durch Kristalle, die in der stark viskosen Flüssigkeit kaum zu erkennen waren. In Alkohol ist es nur wenig löslich. Die beim Kochen allerdings klare Lösung wird

[33]) O. Aschan, Ueber neue Kolophonium-Bestandteile, die Kolophensäure und Analogen. Ber. d. dt. chem. Ges. 54. S. 867.
[34]) H. Sandquist, a. a. O. S. 60—63.

beim Erkalten wieder trübe und scheidet am Boden des Gefäßes ein Öl aus. Irgendeine Zerlegung kann jedoch so nicht erreicht werden, da man allmählich das gesamte Öl in die Alkohollösung bekommt. Auch nicht durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit 80 % igem Alkohol gelangt man zum Ziel. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht eine trübe Emulsion, die mit Schwefelsäure (1,53) in schnellem Wechsel die Farben Rosa-Blau-Grün zeigt. Zur weiteren Untersuchung wurden 40 g des vorhandenen Materials der fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Unter einem Druck von 2—4 mm wurden zwischen 95 und 190° 1 g (Vorlauf), zwischen 190 und 210° 8 g (1. Fraktion) und zwischen 210 und 235° 7 g (2. Fraktion) überdestilliert, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Der Rückstand war jetzt noch bedeutend dickflüssiger als das Ausgangsmaterial, während die Fraktionen ein hellgelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl bildeten. Die Verbrennungen ergaben:

Substanz:		CO_2	H_2O	C %	H %
Vorlauf:	0,1360 g	0,4321 g	0,1549 g	86,65	12,75
1. Fraktion:	0,1476 g	0,4691 g	0,1485 g	86,68	11,26
2. Fraktion:	0,1679 g	0,5344 g	0,1738 g	86,81	11,58
Rückstand:	0,2110 g	0,6536 g	0,2181 g	84,48	11,57

Es folgt daraus, daß wir es im U.-V. P. mit Kohlenwasserstoffen zu tun haben, die durch Phytosterin verunreinigt sind, das sich bei der Destillation im Rückstand anreichert. Die Destillate zeigen in ihren Lösungsverhältnissen in Alkohol, sowie in der Rotfärbung bei Berührung mit konz. Schwefelsäure eine gewisse Analogie mit dem sogenannten Harzöl, in dem u. a. hydrierte Retene gefunden wurden.[35])

Die Harzsäuren können aus dem Tallöl nach zwei verschiedenen Methoden isoliert werden, indem die Veresterung der „Fettsäuren" entweder in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure oder durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (5—10 Minuten) durchgeführt wird. Sollen die Harzsäuren näher untersucht werden, so ist die erstere, sogenannte Twitchell-Methode unbrauchbar, da die Harzsäuren durch die lange einwirkende Salzsäure angegriffen werden. Es findet eine direkte Bindung der Salzsäure statt, die nicht einmal durch das Herauslösen der Harzsäuren aus dem Fettsäureäthylester mit wässeriger Lauge entfernt wird. Denn die auf diesem Wege isolierten Harzsäuren spalten beim Erhitzen auf 100° reichliche Mengen Chlorwasserstoff unter Wärmentwicklung ab. Ihr

[35]) H. Bruhn, Chemikerztg. 1900. S. 1105.

Schmelzpunkt ist stark erniedrigt, indem sie bereits auf dem Wasserbad klar schmelzen. Analytisch zeigt sich die erfolgte Anlagerung der Salzsäure in den Säure- und Verseifungszahlen:

Substanz:	S.-Z.	V.-Z.
Harzsäuren, HCl-Veresterung: . . .	168,1	185,8
Harzsäuren, H_2SO_4-Veresterung: . . .	176,5	180,3

Es konnten für die weitere Untersuchung also nur die durch Veresterung mit Schwefelsäure isolierten Harzsäuren benutzt werden. Diese sind ein braunes, kristallin erstarrendes Produkt, das, aus der Schmelze erstarrt, dunklem Kolophonium gleicht, allerdings nicht den typischen Kolophoniumgeruch aufweist. Durch vielfaches Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Säuren als weiße, etwas gelblich gefärbte Kristalle, die schließlich bei 161—166° schmelzen. Die Substanz sintert, wird flüssig, aber erst einige Grade höher klar durchsichtig. Das Material mit dem Schmelzpunkt 161—166° wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

0,1143 g Subst. 0,3334 g CO_2, 0,1010 g H_2O.
$C_{20}H_{30}O_2$ ber. 79,41 % C, 10,00 % H.
gef. 79,55 % C, 9,89 % H.

Titration:

0,3147 g Subst. 19,75 ccm ca. $^1/_{20}$ n. KOH (log Faktor = 0,46801).
$C_{20}H_{30}O_2$ ber. Säurezahl = 185,7
gef. Säurezahl = 184,4.

Es handelt sich also um Abietinsäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Schon in der Einleitung wurde auf die von Aschan, Ekholm und Virtanen dargestellte und beschriebene Pinabietinsäure hingewiesen. Die Pinabietinsäure (Schmelzpunkt 182—183° soll man leicht durch ein von Aschan genau beschriebenes Verfahren aus dem Harzsäuregemisch in guter Ausbeute herstellen können.[36]) Dieses Verfahren besteht nun darin, daß die rohen Harzsäuren in der entsprechenden Menge Sodalösung gelöst werden und in die klare Lösung Kohlensäure eingeleitet wird. Dabei fällt ein saures Natriumsalz der Pinabietinsäure aus. Dieses sich am Boden ansammelnde Produkt wird nacheinander aus Alkohol + Eisessig, Eisessig, Alkohol umkristallisiert. Dies Reinigungsverfahren wurde auf die Harzsäuren des Tallöls, die durch Veresterung mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten und zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert waren, angewandt. Das schließlich in reichlicher

[36]) O. Aschan, Liebigs Annalen der Chemie. 424, S. 122.

Menge erhaltene Produkt schmolz jedoch schon bei 166—168°. Pinabietinsäure konnte also auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die Aschanschen Arbeiten ergeben nun zwei Anhaltspunkte, die vielleicht zur Klärung dieses Befundes dienen können. Einmal hat Aschan als Ausgangsmaterial scheinbar kein Rohtallöl, sondern ein Destillationsprodukt des Tallöls benutzt (die Angaben hierüber[37]) sind nicht ganz klar), und dann gibt Aschan selbst an, daß die Pinabietinsäure im Harz der Kiefer selbst nicht gefunden werden konnte.[38]) Es wurde daher ein Harzsäurepreßkuchen, der im Fabrikbetriebe durch Destillation des Tallöls und Abpressen der aus dem Destillat auskristallisierenden Harzsäuren hergestellt wurde, auf Pinabietinsäure geprüft, indem die einmal aus Methylalkohol umkristallisierten Säuren dem Aschanschen Reinigungsverfahren unterworfen wurden. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz bei 179—181° und war in Petroläther nur sehr schwer löslich. Es kann auf Grund dieser Feststellung wohl angenommen werden, daß die Pinabietinsäure sich nur in Destillaten des Tallöls findet und im Rohtallöl nicht vorkommt. Daß tatsächlich durch Destillation der Schmelzpunkt der Abietinsäuren erhöht wird, haben bereits Ruzicka und Meyer festgestellt, die aus einer Abietinsäure mit dem Schmelzpunkt 158° (aus amerikanischem Kolophonium) durch Destillation eine solche mit dem Schmelzpunkt 178—179° erhielten.[39]) Auch die sogenannte Abietinsäure von Levy (Schmelzpunkt 182° [40]), die zweifellos der Pinabietinsäure nahe steht trotz der von Virtanen nachgewiesenen Unterschiede[41]), ist aus einem Kolophoniumdestillat gewonnen worden. Wie Schrauth gezeigt hat, gehen derartige, kompliziert gebaute Moleküle sehr leicht in andere isomere Formen über;[42]) eine solche, durch die Destillation hervorgerufene Umwandlung scheint hier vorzuliegen. Es folgt daraus, daß man bei Harzsäureuntersuchungen die beim Destillat gefundenen Eigenschaften nicht ohne weiteres auf das Ausgangsmaterial übertragen darf, da mit der Destillation Strukturveränderungen vor sich gehen können.

Unter der Bezeichnung „Fettsäuren" faßt man, wie schon gesagt, alle die Säuren zusammen, die bei der Harz-Fettsäuretrennung verestert werden. Der Ausdruck „Fettsäuren" ist daher solange nicht korrekt, als nicht nachgewiesen war,

---

[37]) O. Aschan, Liebigs Annalen der Chemie. 424, S. 118.
[38]) O Aschan, Liebigs Annalen der Chemie. 424, S. 148–150.
[39]) L. Ruzicka und J. Meyer, Zur Kenntnis der Abietinsäure. Chem. Zentralblatt. 1922, III. S. 363.
[40]) Levy, Zeitschrift f. ang. Chemie. 1905. S. 1739.
[41]) A. Virtanen, Die Konstitution der Pinabietinsäure. Liebigs Annalen der Chemie. 424, S. 160.
[42]) W. Schrauth und K. Görig, Ueber hydrierte polyzyklische Ringsysteme. Ber. d. dt. chem. Ges. 56, II. S. 1900.

daß diese veresterbaren Säuren tatsächlich ausschließlich aus Fettsäuren (aliphatischen Monocarbonsäuren) bestehen. So glaubte Fahrion (1909), daß die veresterbaren Säuren des Tallöls Isomere der Abietinsäure seien.[43]) Er unterschied zwischen flüssiger und fester Abietinsäure. Diese Anschauung mußte jedoch bald revidiert werden, da Bergström (1911)[44]) Ölsäure, Linolensäure und Palmitinsäure nachweisen konnte. Wenn auch die Arbeit Bergströms genau durch Verbrennungen belegt ist, so ist sie doch keineswegs als endgültig abschließend anzusehen. Denn es genügt natürlich nicht, nachzuweisen, ob die eine oder andere Säure vorkommt, sondern es muß gezeigt werden, ob außer diesen noch andere vorkommen können, kurz, die qualitative Prüfung muß durch quantive Untersuchungen ergänzt werden. Hierzu war aber Bergströms Destillationsmethode gänzlich ungeeignet. Es mußte vielmehr an den nach der Veresterungsmethode isolierten „Fettsäuren" gezeigt werden, ob sie nur aus Fettsäuren und aus welchen sie bestehen. Einen Versuch in dieser Richtung hat Sandquist unternommen. Aber schon bei der Bestimmung der Jodzahl der „Fettsäuren" stieß er auf Schwierigkeiten.

Es sei gestattet, daran zu erinnern, daß bei der Jodzahlbestimmung eine Addition von Halogen an die Doppelbindungen stattfindet, soweit es sich um ungesättigte aliphatische Körper handelt. Bei zyklischen Verbindungen dagegen kann eine Substitution, bei hydroaromatischen schließlich noch eine Aufspaltung von Brückenbindungen eintreten, beides Reaktionen, die nicht momentan verlaufen und deswegen die Jodzahl von der Einwirkungsdauer und dem Halogenüberschuß stark abhängig machen. Die so bestimmte Jodzahl erscheint beträchtlich höher, als der tatsächlich vorhandenen Anzahl von Doppelbindungen entspricht. So erhält man für Kolophonium statt der theoretischen Jodzahl von ca. 168 bei Anwendung der Wijsschen Lösung Jodzahlen bis zu 250.[45]) Auf das Tallöl angewandt ist es klar, daß die Bestimmung der Jodzahl vom rohen Tallöl gar keinen Sinn hat, da durch die Anwesenheit großer Mengen von Harzsäuren eine konstante Jodzahl nicht zu erwarten ist. Sandquist hat nun gezeigt, daß nicht einmal die „Fettsäuren" eine konstante Jodzahl besitzen, sondern daß diese mit dem Halogenüberschuß und der Einwirkungsdauer stark variiert. Er gibt als Jodzahlen für die „Fettsäuren" an: (Hanus-Methode.)

---

[43]) W. Fahrion, Zeitschrift f. ang. Chemie. 1909. S. 582.
[44]) H. Bergström, a. a. O.
[45]) A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Berlin 1925. S. 299.
A. Grün und Janko, Chemische Umschau a. d. Gebiet der Oele und Fette. 1919. S. 20 und 35.

Einwirkungsdauer:		Halogenüberschuß:	
		60 %	75 %
¼ Std.	Jodzahl:	110,8	—
½ „	„	113,0	121,5
2 „	„	118,9	130,8
4 „	„	—	131,5.

Als spezifisches Gewicht der flüssigen „Fettsäuren" findet Sandquist 0,964. Außerdem hat er 1,78 g der „Fettsäuren" der Hydrierung unterworfen und „eine kleine Menge Stearinsäure" isoliert, die durch Mischschmelzpunkt und Verbrennung identifiziert worden ist. Er faßt sein Urteil über die „Fettsäuren" auf Grund dieser Ergebnisse dahin zusammen:[46])

> „Das Resultat der Hydrierung bestärkt zwar Bergströms Behauptung, daß Ölsäure und Linolensäure vorkommen. Außerdem aber finden sich deutlich Säuren von ganz anderem Charakter, wahrscheinlich zyklische. Hierfür spricht das hohe spez. Gewicht des flüssigen Teiles 0,964. Denn das spez. Gewicht der Ölsäure (bei 11,8°) ist 0,891, das der Linolsäure 0,921 bei 14° und das der Linolensäure 0,905 bei 20°. Hierfür spricht auch das Verhalten Halogen gegenüber (bei den Jodzahlbestimmungen), das an das der Harzsäuren erinnert."

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden zunächst einmal vergleichende Jodzahlbestimmungen nach der Methode von Wijs ausgeführt. Obwohl diese Methode selbst bei Fettsäuren genau bekannter Zusammensetzung keine absolut konstanten Jodzahlen liefert, war sie, wie aus den weiter unten angeführten Zahlen ohne weiteres hervorgeht, in diesem Falle durchaus brauchbar. Folgende Jodzahlen wurden gefunden:

Substanz: „Fettsäuren" aus Tallöl.

Einwirkungsdauer:	Halogenüberschuß:	Jodzahl:
¼ Std.	53 %	122,8
½ „	52 %	124,1
1 „	52 %	125,1
2 „	52 %	126,1
3 „	51 %	126,9
4 „	51 %	126,8
¼ „	72 %	127,9
4 „	71 %	133,6.

Es war denkbar, daß bei der Trennung der Harzsäuren von den „Fettsäuren" kleine Mengen Harzsäure ebenfalls verestert

[46]) H. Sandquist, a. a. O. S. 65.

wurden und so die Unregelmäßigkeiten bei der Jodzahlbestimmung hervorriefen. Um dies nachzuprüfen, wurden von einem aus Knochenfett-Palmöl im Fabrikbetrieb hergestellten Destillatolein Jodzahlen bestimmt. Ein Teil der gleichen Oleinprobe wurde dann mit 33,3 % Harzsäure aus Tallöl (zweimal umkristallisiert) gemischt, und die vollständig ineinander gelöste Probe nach der stets angewandten Veresterungsmethode wieder in Harz- und Fettsäuren zerlegt. Von den so erhaltenen Fettsäuren wurden wiederum die Jodzahlen bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Substanz: Destillatolein.

Einwirkungsdauer:	Halogenüberschuß:	Jodzahl:
¼ Std.	54 %	79,2
4 „	55 %	80,7
¼ „	73 %	80,5
4 „	73 %	81,6

Substanz: Destillatolein nach dem Mischen und der Wiederabtrennung von 33,3 % Harzsäuren.

Einwirkungsdauer:	Halogenüberschuß:	Jodzahl:
¼ Std.	54 %	79,5
4 „	53 %	81,1
¼ „	74 %	80,4
4 „	73 %	81,7.

Man erhält so von jeder Probe bei gleichmäßiger Variierung der Einwirkungsdauer und des Halogenüberschusses eine Max.- und eine Min.-Jodzahl. Die Differenz zwischen beiden zeigt uns das normale oder anormale Verhalten der untersuchten Säuren an. Diese Differenz ist bei den untersuchten Proben folgende:

Substanz:	Differenz zwischen Max.- und Min.-Jodzahl:
„Fettsäuren" des Tallöls:	10,8
Destillatolein:	2,4
Destillatolein nach dem Mischen und der Wiederabtrennung von Harzsäure:	2,2.

Es geht mit Deutlichkeit daraus hervor, daß die Methode zur Abtrennung der Harzsäure genügt, um ein normales Verhalten der isolierten Fettsäuren zu gewährleisten. Die „Fettsäuren" des Tallöls müssen also aus einem anderen Grunde Abweichungen zeigen.

In der Einleitung wurde nun bereits erwähnt, daß es nicht ausgeschlossen sei, daß die ungesättigten Fettsäuren des Harzes der Kiefer und Fichte durch das Aufschlußverfahren selbst Veränderungen erleiden. Erhitzt man nämlich Alkaliseifen stark ungesättigter Fettsäuren in Gegenwart von Wasser unter Druck auf hohe Temperaturen (mindestens über 150°), so findet eine Reaktion statt, die sich durch eine Erniedrigung der Jodzahl der behandelten Fettsäuren zu erkennen gibt. Da das Aufschlußverfahren ca. 6 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 180° wirkt, so kann die beschriebene Reaktion wohl eingetreten sein. Zum Beweis kann in diesem Fall jedoch die Jodzahl nicht herangezogen werden, da ja nur das Endprodukt zur Untersuchung verfügbar ist. Wir müssen daher einen anderen von der Jodzahlbestimmung unabhängigen Weg finden, um die eingetretene Reaktion nachweisen zu können.

Obgleich die Technik derartige Verfahren unter der Bezeichnung: „Verfahren zur Umwandlung stark ungesättigter Fettsäuren in ölsäureartige Verbindungen" in großem Maßstab benutzt, ist die Reaktion selbst nicht vollständig aufgeklärt. Bis auf einzelne apparative Unterschiede bedienen sich diese Verfahren eines gewöhnlichen, entweder direkt oder indirekt heizbaren Autoklaven, in dem die Alkaliseifen der zu behandelnden Fettsäuren in Gegenwart von Wasser längere Zeit (ca. 6—10 Std.) auf Temperaturen von ungefähr 200—250° erhitzt werden. Erfahrungsgemäß steht fest, daß der mehr oder weniger vollständige Verlauf des Umwandlungsprozesses in erster Linie von der Arbeitstemperatur und -dauer abhängt. Andere Momente, wie z. B. Alkalität (d. h. Alkaliüberschuß in der Seife) oder Konzentration der Seife (man benutzt gewöhnlich eine stark wasserhaltige Seife von ungef. 50 % Fettsäure), beeinflussen die Reaktion nur in geringem Maße. Worin unterscheidet sich nun das Endprodukt vom Ausgangsmaterial? Hier ist, wie schon erwähnt, an erster Stelle die Erniedrigung der Jodzahl zu nennen, die also auf ein Verschwinden von Doppelbindungen hinweist. Praktisch wirkt sich dies darin aus, daß trocknende Öle, die infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit keine haltbaren Kernseifen liefern, nach der Behandlung für Kernseifenherstellung mitherangezogen werden können. Außerdem verschwindet bei Fettsäuren mit mehr als drei Doppelbindungen im Molekül auch der diesen Säuren eigentümliche Geruch, wodurch Fischöle unter Umständen für die Textilindustrie nutzbar gemacht werden können. Äußerlich gleichen die Produkte ganz dem Ausgangsmaterial, abgesehen von einer Farbverbesserung, die ihren Grund in der Zerstörung färbender Substanz durch Alkalieinwirkung hat. (Es ist stets ein Rückgang der Alkalität zu beobachten.) Eine wesentliche Veränderung des Titers der

Fettsäuren findet nicht statt. Die analytischen Kennzahlen der Fettsäuren bleiben erhalten bis auf alle mit der Anzahl der Doppelbindungen in Zusammenhang stehenden Zahlen. So werden außer der Jodzahl auch die Bromadditionsprodukte verändert, was sich z. B. im negativen Ausfall der Oktrobromidprobe bei derartig behandelten Fichölen äußert. Die Meinungen über den Chemismus der Reaktion sind geteilt. Während teils eine Anlagerung von Wasser mit anschließender Bildung sogegenannter Äthersäuren angenommen wird, sprechen einige Umstände für eine einfache Polymerisation. Wie dem auch sei, in jedem Fall handelt es sich um eine Vergrößerung des Moleküls unter Verlust von Doppelbindungen und Erhaltung der Karboxylgruppen. Es bestand daher die Möglichkeit, durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung diese Molekülvergrößerung nachweisen zu können.

Diese Methode ist an derartigen Produkten bisher nicht erprobt worden, da man in den Fabriken bei Anwendung dieser Verfahren ja stets das Ausgangsmaterial kennt und sich zur Betriebskontrolle ausschließlich der Jodzahl bedient. Außerdem sind die Meinungen über den Wert kryoskopischer Bestimmungen in der Fettchemie auseinandergehend. Die vorliegenden Arbeiten über diese Frage haben ergeben, daß die Beschaffenheit des Lösungsmittels die Größe der gefundenen Molekulargewichte stark beeinflußt[47]), so daß man stets durch Parallelbestimmungen an Säuren bekannter Molekulargröße die ermittelten Werte sicherstellen muß. Es sei hierzu jedoch bemerkt, daß es sich bei diesen Untersuchungen um Öle bzw. deren Fettsäuren handelt, die durch Erhitzen des Öles selbst (nicht der Seifen) polymerisiert wurden. Diese Produkte unterscheiden sich aber von den oben beschriebenen, die in Form ihrer Seifen erhitzt wurden, schon rein äußerlich durch ihre stark erhöhte Viskosität. Die Ergebnisse der oben angeführten Arbeiten können also nicht ohne weiteres verallgemeinert werden.

Um einwandfreie Resultate zu erhalten, wurden zunächst Vergleichsbestimmungen an einer Heringsölfettsäure und dem nach oben besprochenen Verfahren daraus hergestellten Produkt ausgeführt. Die untersuchten Proben stammten aus einem Arbeitsgang des Großbetriebes. Beide Fettsäuren wurden unter vorsichtiger Verhütung von Oxydation oder Polymerisation mit Schwefelsäure aus der Seife abgeschieden und nach dem Ent-

[47]) H. Wolff, Ueber die sogenannte Polymerisation der trocknenden Oele. Ztschrft. f. ang. Chemie. 1924. S. 400/729.
F. Wittka, Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Fetten und Fettsäuren nach Rast. Ztschrft. d. dt. Oel- und Fettindustrie. 1924. S. 375.
K. H. Bauer und F. Hugel, Polymerisiertes Perillaöl. Chemische Umschau auf d. Gebiet der Oele und Fette. 1925. S. 13.
A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. 1925. S. 249.

fernen der Mineralsäure im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Rastschen Kampfermethode ausgeführt wurde, ergab:[48])

Heringsölfettsäuren.

Verseifungszahl	187,6
Berechnetes Molekulargewicht	299
Substanz	0,1479 g
Kampfer	1,8853 g
Depression	10—10½°
Gefundenes Molekulargewicht (Mittel)	306

Heringsölfettsäuren nach der Behandlung.

Verseifungszahl	187,3
Berechnetes Molekulargewicht	300
Substanz	0,0616 g
Kampfer	0,9898 g
Depression	7—7½°
Gefundenes Molekulargewicht (Mittel)	344

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß tatsächlich eine Molekülvergrößerung eingetreten ist, so daß das wahre Molekulargewicht nicht mehr aus der Verseifungszahl berechnet werden kann. Wir sind daher berechtigt, den Vorgang als eine Polymerisation zu bezeichnen. Die analogen Bestimmungen an den „Fettsäuren" des Tallöls ergaben:

„Fettsäuren" des Tallöls.

Verseifungszahl	197,3
Berechnetes Molekulargewicht	284
Substanz	0,1084 g
Kampfer	1,5172 g
Depression	7½—8°
Gefundenes Molekulargewicht (Mittel)	369

Damit ist bewiesen, daß auch die „Fettsäuren" des Tallöls durch den Aufschlußprozess eine Polymerisation in dem beschriebenen Sinne erfahren haben.

Welche Säuren des Kiefernharzes werden sich nun an einer solchen Polymerisation beteiligen? Es ist bekannt, daß nur solche Fettsäuren, die mehr als eine Doppelbindung im Molekül haben, zur Polymerisation neigen. Wie sich Harzsäuren hierbei verhalten, ist ganz unbekannt. Um festzustellen, ob Harzsäuren sich überhaupt an solchen Reaktionen derart beteiligen, daß sie bei der Trennung durch Veresterung bei den „Fettsäuren" verbleiben, also etwa in den Weise, daß Harz-

[48]) K. Rast, Mikromolekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat. Ber. d. dt. chem. Ges. 55, I. S. 1053.

säure und Fettsäure zu gemischten Komplexen zusammentreten, wurde folgender Versuch angestellt: Es wurde eine oxyfettsäurefreie Leinölfettsäure hergestellt und diese mit einer Lösung von Harzsäure in Äther versetzt, und zwar wurden auf 60 g Leinölfettsäure genau 40 g Harzsäure angewandt, so daß also das Säuregemisch genau 40 % Harzsäure enthielt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde ein Teil des Säuregemisches mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Natronlauge verseift und in einem eisernen Druckrohr 6 Std. hindurch auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Säuregemisch wieder abgeschieden und darin die Harzsäuremenge zu

39,72 %

ermittelt. Es folgt daraus, daß eine Bildung von veresterbaren Harz-Fettsäurekomplexen unter diesen Bedingungen nicht stattfindet.

Weiterhin wurde das von Sandquist als anormal festgestellte spezifische Gewicht der „Fettsäuren" nachgeprüft (vergl. S. 17). In zwei verschiedenen Bestimmungen wurde das spezifische Gewicht (17°) der „Fettsäuren" des Tallöls zu 0,910 und 0,907 gefunden. Diese Zahlen stehen aber nicht im Gegensatz zu den oben angeführten spezifischen Gewichten der Ölsäure, Linolsäure und der Linolensäure.

Was ist nun aber der Grund für die variable Jodzahl? Da durch die Bestimmung des Molekulargewichts eine Polymerisation erwiesen war, so lag der Gedanke nahe, daß einfach die depolymerisierende Wirkung der Wijsschen Chlorjodlösung hier in Erscheinung tritt.[49]) Es wurden daher noch die Jodzahlen der oben erwähnten Heringsölfettsäure und des polymerisierten Produktes daraus ermittelt:

Substanz: Heringsölfettsäure.

Einwirkungsdauer	Halogenüberschuß	Jodzahl
¼ Std.	49 %	133,0
4 „	49 %	133,7
¼ „	75 %	134,2
4 „	74 %	135,4

Substanz: Heringsölfettsäure, polymerisiert durch Erhitzen der Natr.-Seife.

Einwirkungsdauer	Halogenüberschuß	Jodzahl
¼ Std.	47 %	92,9
4 „	44 %	98,9
¼ „	71 %	102,0
4 „	69 %	107,3

[49]) R. S. Morell, Chem. Umschau a. d. Geb. d. Oele u. Fette. 1924. S. 283.

Die Differenz zwischen Max.- und Min.-Jodzahl ist für Heringsölfettsäure = 2,4, also normal, für das polymerisierte Produkt daraus jedoch = 14,4, also anormal. Aus diesen Resultaten folgt, daß die Annahme der Anwesenheit zyklischer Verbindungen auf Grund einer variablen Jodzahl durchaus nicht notwendig ist, sobald eine Polymerisation stark ungesättigter Fettsäuren durch Erhitzen der Seifen eingetreten ist. Die variable Jodzahl erklärt sich in diesem Fall durch langsame Depolymerisation infolge Einwirkens der Chlorjodlösung.

Um nun zu beweisen, daß es sich bei den „Fettsäuren" des Tallöls tatsächlich um Fettsäuren im gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt, wurde ein Teil der „Fettsäuren" in Form ihres Äthylesters der katalytischen Hydrierung unterworfen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, daß 41 g des „Fettsäure"-Äthylesters, gelöst in 200 ccm Hexahydrotoluol, in Gegenwart von Nickelkatalysator in einem mit Rührwerk versehenen Autoklaven zwei Stunden hindurch unter beständigem Rühren bei 150—180° unter einem Wasserstoffdruck von 25 Atm. gehalten wurden. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abfiltriert und um eine möglichst vollständige Hydrierung zu erreichen, dieselbe Operation nach Zugabe neuen Katalysators noch einmal in gleicher Weise wiederholt. Nach dem Erkalten, Filtrieren und restlosen Abdestillieren des Lösungsmittels im Vacuum verblieb der hydrierte Ester als ein bei Zimmertemperatur festes, fast weißes, bei 30—31° schmelzendes Produkt. Aus diesem wurden dann durch Verseifen mit Natronlauge und Zerlegen mit Schwefelsäure die hydrierten „Fettsäuren" in Freiheit gesetzt und zunächst ihr Molekulargewicht bestimmt.

Das theoretische Molekulargewicht der hydrierten „Fettsäuren" muß um 3 Einheiten größer sein, als das der nicht hydrierten, entsprechend einer Jodzahl von ca. 130, also = 287. Die Bestimmung, die wieder nach der Rastschen Kampfermethode ausgeführt wurde, ergab:

Hydrierte „Fettsäuren" des Tallöls:

	1.	2.
Substanz:	0,1382 g	0,1316 g
Kampfer:	2,7834 g	1,7060 g
Depression:	7°	10½°
Molekulargewicht:	284	294
Mittelwert:	289	

Das gefundene Molekulargewicht stimmt also mit dem theoretischen überein. Ferner wurden in der schon mehrfach erwähnten Weise die Jodzahlen der hydrierten „Fettsäuren" bestimmt:

Substanz: Hydrierte „Fettsäuren" des Tallöls.

Einwirkungsdauer	Halogenüberschuß	Jodzahl
¼ Std.	90 %	2,7
4 „	86 %	3,6
¼ „	94 %	2,8
4 „	92 %	4,0

Die Differenz zwischen Max.- und Min.-Jodzahl beträgt 1,3. Die hydrierten „Fetsäuren" haben also im Gegensatz zu den nicht hydrierten ein normales Verhalten. Molekulargewichtsbestimmung und Jodzahlbestimmung führen daher zu dem Schluß, daß durch die Hydrierung die Polymerisation aufgehoben wurde. Dieses Resultat muß als eine Bestätigung angesehen werden für die Richtigkeit der Anschauungen, die sich Bauer und Hugel auf Grund ihrer Untersuchungen des polymerisierten Perillaöls über die Beschaffenheit polymerisierter Fettsäure-Komplexe gebildet haben, daß nämlich

> „die Doppelbindungen teilweise verschwinden, intra- oder extramolekular abgesättigt werden und zwar so, daß sie sich gegen Jod und Brom und gegen Kaliumpermanganat inaktiv verhalten, daß sie aber Wasserstoff noch zu addieren vermögen".[50])

Weiterhin wurde eine größere Menge der hydrierten „Fettsäuren" aus Petroläther umkristallisiert; das Maximum des Schmelzpunktes wurde bereits nach der 2. Kristallisation erreicht.

	Schmelzpunkt:
Hydrierte „Fettsäuren":	63 —65°
Nach der 1. Kristallisation:	67,5—68°
„ „ 2. „	69 —70°
(Stearinsäure):[51])	69,3—71,5°

Die Kristalle der 1. Kristallisation zeigten bereits denselben Schmelzpunkt, wie ein Präparat von Kahlbaum „Stearinsäure Kahlbaum", und mit diesem gemischt, keinerlei Erniedrigung.

	Schmelzpunkt:
Hydrierter „Fettsäure"-Äthylester:	30—31°
(Stearinsäureäthylester):[52])	33,7°

Die bei der 2. Kristallisation erhaltenen Kristalle der hydrierten „Fettsäuren" wurden im Vacuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

---

[50]) K. H. Bauer und F. Hugel, Polymerisiertes Perillaöl. Chem. Umschau a. d. Geb. d. Oele und Fette. 1925. S. 15.
[51]) J. Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse, Braunschweig 1905 Band I, S. 102.
[52]) J. Lewkowitsch, a. a. O. S. 104.

0,1356 g Subst. 0,3773 g CO_2, 0,1562 g H_2O.
$C_{18}H_{36}O_2$ ber. 75,98 % C, 12,77 % H.
gef. 75,89 % C, 12,89 % H.

Titration:

0,1328 g Subst. 8,9 ccm ca. $^1/_{20}$ n. KOH (log Faktor = 0,46801).
$C_{18}H_{36}O_2$ ber. Säurezahl = 197,4
gef. Säurezahl = 196,9

Die analysierte Substanz war also Stearinsäure. Höhere Homologe der Stearinsäure wurden in den hydrierten Fettsäuren nicht gefunden. Diese Ergebnisse in Verbindung mit der Verseifungszahl der nicht hydrierten Fettsäuren von 197,3 führen zu dem Schluß, daß die Fettsäuren des Tallöls in ihrer wesentlichen Menge eine Kette von 18 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen (abgesehen von der nachgewiesenen Polymerisation!). Für die Zusammensetzung der Fettsäuren kommen also in Frage: Stearinsäure selbst, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure oder unbekannte Säuren, die gleichfalls zu Stearinsäure hydriert werden.

Zur Prüfung auf Stearinsäure selbst wurden 10 g der Tallölfettsäuren nach der Methode von Varrentrapp[53]) in die Bleisalze übergeführt, die sich in kaltem Äther leicht und vollkommen lösten. Gesättigte Fettsäuren sind also im Tallöl nicht vorhanden. Zur weiteren Untersuchung von Gemischen ungesättigter Fettsäuren stehen zwei im Prinzip verschiedene Untersuchungsverfahren zur Verfügung. Das eine beruht auf der Addition von Brom an die Doppelbindungen. Diese in der Ausführungsform verschiedenen sogenannten Bromierungsmethoden werden deswegen am häufigsten angewandt, weil sie neben dem exakten qualitativen Nachweis zugleich genaue quantitative Resultate liefern. Sie versagen aber, sobald die Säuren in polymerisierter Form vorliegen. Eine Tranfettsäure gibt keine Oktobromidreaktion, und die Hexabromidzahlen von hoch erhitzten Leinölen sind klein, können unter Umständen, z. B. bei aus Leinöl hergestellten Standölen, ganz verschwinden.[54]) Ebenso liefern diese Methoden bei Destillaten keine zuverlässigen Resultate mehr. Denn durch die Destillation findet oft genug eine Strukturveränderung der ungesättigten Fettsäuren statt, die weiterhin natürlich auch die Beschaffenheit, insbesondere die Löslichkeitsverhältnisse der Bromadditionsprodukte beeinflußt.

Das zweite Verfahren beruht auf der Oxydation des Säuregemisches mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, wobei charakteristische Oxydationsprodukte erhalten werden. Dies

[53]) D. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette. Berlin 1918. S. 523
[54]) D. Holde, a. a. O. S. 571.

Verfahren kann quantitativ nur Schätzungswerte liefern, weil ein Teil der Fettsäuren unangegriffen bleibt, während ein weiterer Teil der Säuren unter Oxydation gespalten wird. Wie nun die Oxydation bei Säuren, die durch Erhitzen in Form ihrer Seifen polymerisiert sind, verläuft, ist unbekannt.

Es sei noch zu beiden Verfahren bemerkt, daß die ungesättigten Fettsäuren in mehreren Isomeren bekannt sind und vor allem ihre Bromierungs- bzw. Oxydationsprodukte je nach dem Ausgangsmaterial für die Fettsäuren verschiedene sind. Dies ist bei Berücksichtigung der Isomeriemöglichkeiten dieser Verbindungen nicht weiter wunderbar. Es herrscht also, was z. B. Löslichkeitsverhältnisse der Bromadditionsprodukte oder Schmelzpunkte der Oxydationsprodukte angeht, eine gewisse Unklarheit, die noch dadurch vergrößert wird, daß z. B. durch abwechselndes Bromieren, Entbromung und Wiederbromierung die Säuren in ihrer Struktur verändert werden.[55]) Es wird daher ganz von der Eindeutigkeit der Ergebnisse dieser Untersuchungen abhängen, ob Schlüsse auf die Zusammensetzung der Tallölfettsäuren gemacht werden können.

Ein Versuch der Hexabromidzahlbestimmung nach Eibner und Muggenthaler[56]) ergab ein negatives Resultat. Es wurde überhaupt kein Niederschlag erhalten. Weiterhin wurden die aus 10 g Fettsäuren hergestellten Bromadditionsprodukte in 300 ccm Petroläther aufgenommen. Nach 12 stündigem Stehen konnten 0,34 g Niederschlag abfiltriert werden. Dieser Niederschlag hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 175—176°, kann also als Hexabromstearinsäure angesehen werden. Für eine weitere Identifizierung durch genaue Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Ferner wurden 30 g Fettsäuren mit 30 g Kaliumpermanganat in der von Hazura vorgeschriebenen Weise oxydiert.[57]) Das Ergebnis war folgendes:

Die Menge der wasserlöslichen Oxydationsprodukte war so gering, daß Linusinsäure als Oxydationsprodukt evtl. vorhandener Lionlensäure nicht identifizert werden konnte.

Die wasserunlöslichen Oxydationsprodukte wurden zunächst getrocknet und 1 Tag mit Äther extrahiert. In Lösung ging dabei eine ölige Substanz (nicht angegriffene Säuren), aus der beim Stehen mit etwas Alkohol eine ganz geringe Menge einer bei 123—124° schmelzenden Substanz auskristallisierte. Nach Hazura ist diese als verunreinigte Dioxystearinsäure anzusehen.[58])

---

[55]) A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, 1925. S. 19—20.
[56]) D. Holde, a. a. O. S. 570.
[57]) K. Hazura, Ueber die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat. Monatshefte für Chemie IX. 1888. S. 473.
[58]) K. Hazura, Monatshefte für Chemie, X. 1889. S. 190.

Der bei der Ätherextraktion ungelöst bleibende Teil wurde aus Alkohol möglichst vollständig umkristallisiert und schmolz darauf zwischen 137 und 160° ganz unscharf. Daraufhin wurde die gesamte Menge 15 mal mit dest. Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten, die (alkalisch gemacht) auf ein kleines Volumen eingedampft wurden, fiel nach dem Ansäuren eine in siedendem Wasser klar lösliche Substanz aus. Der Schmelzpunkt dieser Substanz war 153—154° und konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol auf 155 bis 156° erhöht werden. Der ungelöste Rückstand wurde 3 Tage hindurch mit Wasser extrahiert, wobei ihm eine sehr geringe Menge einer bei 166—167° schmelzenden Substanz entzogen wurde.

Der jetzt noch ungelöst bleibende Rückstand hatte den Schmelzpunkt 129—156° (unscharf). Er wurde auf der Tonplatte getrocknet und mit 1 Liter Äther 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Äthers wurde ein weißer Rückstand erhalten, der aus Alkohol in deutlich ausgebildeten, bei 131—132° schmelzenden Kristallen auskristallisierte.

Die wasserlösliche Substanz (Smp. 155/156°) und die ätherlösliche (Smp. 131/132°) wurden bei 100° im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

Ätherlösliche Substanz, Smp. 131/132°.

0,1316 g Subst. 0,3294 g CO_2, 0,1367 g H_2O.

$C_{18}H_{36}O_4$ ber. 68,29 % C, 11,47 % H.
gef. 68,26 % C, 11,62 % H.

Titration:

0,1311 g Subst. 7,9 ccm ca. $^1/_{20}$ n. KOH (log Faktor = 0,46801.)

$C_{18}H_{36}O_4$ ber. Säurezahl = 177,4
gef. Säurezahl = 177,0.

Wasserlösliche Sustanz, Smp. 155/156°:

0,1197 g Subst. 0,2714 g CO_2, 0,1133 g H_2O.

$C_{18}H_{36}O_6$ ber. 62,02 % C, 10,42 % H.
gef. 61,76 % C, 10,59 % H.

Titration:

0,1110 g Sust. 6,0 ccm ca. $^1/_{20}$ n. KOH (log Faktor = 0,46801.)

$C_{18}H_{36}O_6$ ber. Säurezahl = 161,1
gef. Säurezahl = 158,8.

Die Oxydationsprodukte der Tallölfettsäuren sind also eine reine Dioxystearinsäure und eine Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), die nicht ganz rein, sondern, wenn man die ge-

ringen Mengen durch Bromaddition gefundener Linolensäure berücksichtigt, durch Hexaoxystearinsäure (Linusinsäure) verunreinigt ist. Da man nicht weiß, wie sich die durch Erhitzung der Alkaliseifen erhaltenen Polymerisationsprodukte der Linol- und Linolensäure bei der Oxydation verhalten, ist ein Rückschluß von den Mengenverhältnissen der Oxydationsprodukte auf die Mengen der ursprünglich vorhanden gewesenen Öl-, Linol- und Linolensäure unmöglich. Es sei nur mitgeteilt, daß die Tetraoxystearinsäure bei weitem den Hauptbestandteil der Oxydationsprodukte bildete. Daraus geht hervor, daß jedenfalls die Ölsäure an Menge hinter den stärker ungesättigten Fettsäuren des Tallöls zurückbleibt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Ein von der Firma Stora Kopparberg Bergslags A.-B. Stockholm hergestelltes Tallöl wurde in seine Bestandteile, und zwar in petrolätherunlösliche Substanz (2,2 %), Unverseifbares (12,4 %), Harzsäuren (30,4 %) und „Fettsäuren" (54,9 %) zerlegt.

Die petrolätherunlösliche Substanz verleiht dem Tallöl seine dunkle Farbe; sie kann durch Auflösen des Öles in Petroläther, Dekahydronaphtalin, Hexahydrotoluol oder Hexahydroxylol entfernt werden.

Das Unverseifbare besteht zum Teil aus einem Phytosterin ($C_{27}H_{38}O$). Der Rest sind Kohlenwasserstoffe, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Harzöl aufweisen. Das Phytosterin konnte durch aufeinanderfolgende Anwendung zweier verschiedener Methoden zur Isolierung des Unverseifbaren von den Kohlenwasserstoffen getrennt erhalten werden, indem diese zuerst mit Petroläther der wässerig-alkoholischen Seifenlösung des Tallöls entzogen wurden, während das Phytosterin im weiteren Verlauf der Untersuchung mit Äther aus der wässerigen Lösung der fettsauren Seifen ausgeschüttelt wurde. Die Petroläthermethode zur quantitativen Bestimmung des Unverseifbaren ist daher bei Anwesenheit größerer Mengen von Sterinen nicht anwendbar.

Die Harzsäuren, die zwecks weiterer Untersuchung nach einer Schwefelsäure-Veresterungsmethode aus dem Tallöl abgeschieden wurden (die Twitchell-Methode ist unbrauchbar, da die lange einwirkende Salzsäure die Harzsäuren angreift), sind Abietinsäuren ($C_{20}H_{30}O_2$). Pinabietinsäure kann nur aus dem Destillat des Tallöls erhalten werden, nicht aus dem Rohtallöl selbst.

Die Abweichungen von dem Verhalten gewöhnlicher Fettsäuren, welche die Fettsäuren des Tallöls bei der Jodzahlbestimmung zeigen und die zur Vermutung der Anwesenheit

von zyklischen Verbindungen in den veresterbaren Säuren geführt hatten, sind auf Polymerisationserscheinungen von ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen, die durch den Natronzellstoffprozeß selbst hervorgerufen sind. Dieser entspricht in seiner Wirkung auf die stark ungesättigten Fettsäuren des Holzharzes den in der Technik üblichen Verfahren zur Umwandlung stark ungesättigter Fettsäuren in sogenannte ölsäureartige Verbindungen durch Erhitzen ihrer Alkaliseifen unter Druck auf hohe Temperaturen; die dabei stattfindende Reaktion ist eine Art Polymerisation. Die so aus gewöhnlichen Fettsäuren hergestellten Produkte zeigen dieselben Abweichungen vom normalen Verhalten wie die Tallölfettsäuren. Durch katalytische Hydrierung konnte gezeigt werden, daß die Fettsäuren des Tallöls aus Fettsäuren im gewöhnlichen Sinne des Wortes bestehen, die, abgesehen von der nachgewiesenen Polymerisation, in ihrer wesentlichen Menge eine Kette von 18 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen. Während gesättigte Fettsäuren nicht gefunden wurden, konnten Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure durch Bromadditions- bzw. Oxydationsprodukte identifiziert werden.

Lebenslauf.

Ich, Max Dittmer, bin am 12. März 1900 als Sohn des Kaufmanns Paul Dittmer und seiner Ehefrau Anna, geb. Zippel, zu Stettin geboren und bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1906 bis April 1917 besuchte ich das Kgl. Luisen-Gymnasium zu Berlin, an dem ich auch die Notreifeprüfung bestand. Meiner Zivildienstpflicht genügte ich darauf im Laboratorium des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette in Berlin; daneben begann ich im S.-S. 1918 an der Berliner Universität das Studium der Mathematik, das jedoch durch die Einberufung zum Heeresdienst bald unterbrochen wurde.

Im S.-S. 1919 und W.-S. 1919/1920 widmete ich mich, angeregt durch meine frühere Tätigkeit im Laboratorium des Kriegsausschusses für Öle und Fette an der Universität Würzburg dem Studium der Chemie.

Aber schon im Januar 1920 unterbrach ich wieder das Universitätsstudium, da sich mir Gelegenheit bot, in der Industrie meine Kenntnisse auf dem Gebiet der technischen Fettchemie zu vertiefen. So arbeitete ich zunächst bis zum März 1921 im Laboratorium und Betrieb der Stearinfabrik A. Motard und Co., Spandau und konnte im Juli 1921 nach einer vorübergehenden Tätigkeit bei der Vera Fedtraffineri A.-S., Sandefjord, Norwegen die Betriebsleitung der Lura Kemiske Fabriker A.-S., Stavanger, Norwegen übernehmen. Diese Tätigkeit gab ich im März 1923 auf, um meine Studien in Deutschland zu beenden.

Ich studierte zunächst zwei Semester in Rostock, wo ich im Mai 1924 den 1. Teil des Verbandsexamens bestand. Vom S.-S. 1924 ab setzte ich mein Studium am 1. chemischen Institut der Universität Berlin fort und bestand hier im November 1924 den 2. Teil der Verbandsprüfung.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. S c h r a u t h im 1. chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer für das Interesse, das er dem Fortgang meiner Arbeit stets entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.